

課題番号	Q18K-04
課題名（和文）	天然物を原料に用いた高感度化学センサーの開発
課題名（英文）	Development of High Sensitive Chemical Sensors based on Natural Ingredient
研究代表者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 理工学部、理工学科・理学系、准教授 氏名 足立 直也
共同研究者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名

研究成果の概要（和文）

本研究は、天然物であるクルクミンを原料に用いて、クルクミンに分子認識部位を導入した共役系化合物の合成を行い、アンモニアを検出可能な化学センサーの開発を目指し研究を行った。クルクミンのホウ素錯体を合成しアニオンやアンモニアに対する化学センサーとして機能するか検討を行った。合成したクルクミン錯体である OPE 1 は、アンモニアを添加することで溶液色がオレンジから赤色へと変化した。また、アンモニア添加すると OPE 1 は蛍光スペクトルの長波長シフトが観察された。これは、クルクミンの水酸基が脱プロトン化しカルボニル基へと変化した、ホウ素部位へとエネルギー移動することで溶液色および蛍光スペクトルが変化した。以上の結果から、今回合成した OPE 1 はアンモニアを目視で検出できることがわかった。

研究成果の概要（英文）

In this study, we developed chemical sensors for ammonia based on curcumin as recognition and conjugated sites. We synthesized conjugated oligomer (OPE 1) with curcumin and boron moieties and investigated by fluorescence measurement for ammonia chemical sensors. The solution color of OPE 1 was changed from orange to red and fluorescence spectrum was shifted from visible region to infrared region. This change is due to the phenol moiety of OPE 1 changed to carbonyl moiety by addition of ammonia. These results suggested that the synthesized OPE 1 is fluorescence chemical sensors for ammonia.

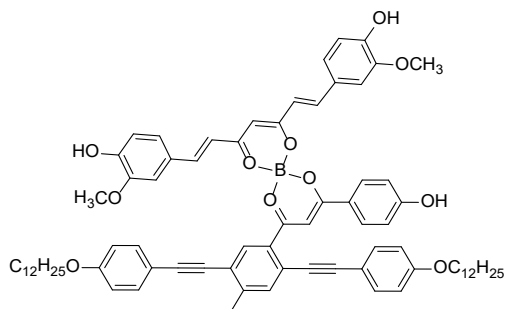
1. 研究開始当初の背景

アンモニアは医療や染料などを製造するために不可欠な物質で、特に化学肥料の製造には欠かすことはできない原料であり、世界的に工業生産されている。しかし、人体においては、タンパク質が肝臓で分解される際にアンモニアが生じ尿素へと変換されるが、肝機能が低下していると血中アンモニア濃度が上昇し健康被害をもたらす。また、近年では自動車の排気ガス中に含まれるアンモニアが環境に与える影響に関する研究が行われていることから、アンモニアを簡単に検知できる方法が求められている。

2. 研究の目的

共役有機化合物を基にしたケミカルセンサは、検出対象を検知し反応することで吸光・蛍光特性が変化するため、大型分析機器を使わないで高感度に標的物質の有無を判別することができる。また、光学的測定によって定量的な分析も可能である。中でも、可視光域での色調変化は目視で標的物質の存在を簡単に確認できるため、注目を集めている。

本研究では、アンモニアが持つ非共有電子対や水素結合能に着目して、これらに反応可能な共役オリゴマーを合成し、アンモニアを目視で認識可能なケミカルセンサへの応用について検討を行った。



Scheme. 合成した OPE 1 の化学構造

3. 研究の方法

1-Iodo-4-methoxybenzene から合成したエチニル化合物と 1,4-dimethylbenzene から合成したジケトン基を持つ化合物を用いて、菌頭カップリング反応を行い OPE 骨格を合成した。この OPE と Curcumin を tributyl borate で錯体化することによって目的とする共役オリゴマー OPE1 を合成した (Scheme)。

合成した OPE1 を THF 中に溶解させ UV-vis および

蛍光スペクトル測定を行った。その後、25%アンモニア水溶液をピペットで順次滴下していき、それぞれの蛍光スペクトル測定を行い、アンモニアの滴下量によるスペクトル変化と混合溶液の色調変化について検討を行い、アンモニア認識能を調査した。

4. 研究成果

合成した OPE1 を THF 中に溶解させ UV-vis および蛍光スペクトル測定を行った。その結果、421 nm に吸収ピークが、493 nm に蛍光ピークが観測された。次に 25%アンモニア水溶液を順次滴下していき、蛍光スペクトル測定を行った。その結果、蛍光強度が徐々に減少し、混合溶液の色が蛍光灯下で黄色から赤色へ変化していく様子が観察できた。溶液の黄色から赤色へ色調変化は吸収された光が青色から青緑色へと変化したことであり、基底状態から励起状態へ遷移するためのエネルギーの大きな低下が認められる。これは OPE1 の Curcumin のフェノール部位がアンモニアにより脱プロトン化^[1]し、ヒドロキシ基がカルボニル基に変換されたことによる構造変化によって、ドナーである Curcumin 部位からアクセプターであるホウ素錯体部位へと光誘起電子移動^[2]によりエネルギー移動が生じた結果、色調変化が起こったと考えられる。

以上の結果から、今回天然原料としてクルクミン部位を持つ共役オリゴマー OPE1 の合成に成功した。測定結果から、OPE1 はアンモニアを目視で検知可能なケミカルセンサであることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] Masahiro Tsuchikawa, *et al.*, *RSC. Adv.*, **2017**, 7, 36612-36616.
- [2] Yoshikazu Oka, *et al.*, *BUNSEKI KAGAKU*. **2012**, 1, 61, 3, 145-156

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Simply Structured Conjugated Compounds with Cyanoacrylate or Acrylonitrile Groups for Sensing of *p*-Toluenethiol. N. Adachi and E. Suzuki, *Annal. Sci.* 2019, accepted.